

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002564

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-265269  
Filing date: 13 September 2004 (13.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   9 月 1 3 日  
Date of Application:

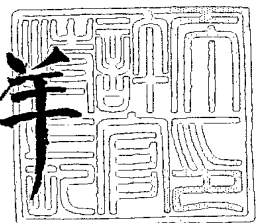
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 2 6 5 2 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 2 6 5 2 6 9 ]

出   願   人            東レ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋





【書類名】 特許願  
【整理番号】 450B04081A  
【提出日】 平成16年 9月13日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C211/00  
D01F 9/22

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 樋口 徹憲

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 山岡 孝一

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 山▲さき▼ 勝巳

【特許出願人】  
【識別番号】 000003159  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号  
【氏名又は名称】 東レ株式会社  
【代表者】 榊原 定征  
【電話番号】 077-533-8175

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2004- 44074  
【出願日】 平成16年 2月20日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005186  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

アミン系化合物で変性されてなる耐炎ポリマー。

**【請求項 2】**

耐炎ポリマーの前駆体がアクリロニトリル系ポリマーである請求項 1 記載の耐炎ポリマー。

**【請求項 3】**

請求項 1 または 2 に記載の耐炎ポリマーおよび極性有機溶媒を含む耐炎ポリマー溶液。

**【請求項 4】**

極性溶媒がアミン系有機溶媒である請求項 3 記載の耐炎ポリマー溶液。

**【請求項 5】**

耐炎ポリマーおよびアミン系有機溶媒を含む耐炎ポリマー溶液。

**【請求項 6】**

前記アミン系有機溶媒が 2 以上の官能基を有するアミン系化合物である請求項 4 ～ 5 のいずれかに記載の耐炎ポリマー溶液。

**【請求項 7】**

前記耐炎ポリマーがアクリロニトリル系ポリマーを前駆体とする請求項 5 ～ 6 のいずれかに記載の耐炎ポリマー溶液。

**【請求項 8】**

下記式で求められる耐炎ポリマー濃度が 2 ～ 7 0 重量%である請求項 3 ～ 7 のいずれかに記載の耐炎ポリマー溶液。

耐炎ポリマー濃度 (重量%) =  $100 \times \text{耐炎ポリマー重量 (g)} / \text{耐炎ポリマー溶液重量 (g)}$

耐炎ポリマー重量：耐炎ポリマー溶液を窒素中、5 0℃/分で 3 0 0℃まで昇温した際に、残存する固形成分の重量

**【請求項 9】**

耐炎ポリマーの前駆体をアミン系有機溶媒中、あるいはアミン系化合物の存在下で極性有機溶媒中耐炎化する耐炎ポリマー溶液の製造方法。

**【請求項 1 0】**

耐炎ポリマーをアミン系有機溶媒に、あるいはアミン系化合物の存在下で極性有機溶媒に加熱溶解する耐炎ポリマー溶液の製造方法。

**【請求項 1 1】**

アミン系化合物で変性された耐炎ポリマーにより一部または全部が構成されてなる耐炎成形品。

**【請求項 1 2】**

繊維状である請求項 1 1 記載の耐炎成形品。

**【請求項 1 3】**

シート状であって、かつ厚みが 5 mm 以下である請求項 1 1 記載の耐炎成形品。

**【請求項 1 4】**

アミン系化合物で変性された耐炎ポリマーを炭化してなる炭素成分により一部または全部が構成されてなる炭素成形品。

**【請求項 1 5】**

繊維状である請求項 1 4 記載の炭素成形品。

**【請求項 1 6】**


シート状であって、かつ厚みが 5 mm 以下である請求項 1 4 記載の炭素成形品。

**【請求項 1 7】**

請求項 3 ～ 8 のいずれかに記載の耐炎ポリマー溶液を賦形する賦形工程と、溶媒を除去する除去工程とを含む、耐炎成形品の製造方法。

**【請求項 1 8】**

前記賦形工程が、請求項 3 ～ 8 のいずれかに記載の耐炎ポリマー溶液をシート状に賦形す



る工程である、請求項 1 7 記載の耐炎成形品の製造方法。

【請求項 1 9】

前記賦形工程が、請求項 3 ～ 8 のいずれかに記載の耐炎ポリマー溶液を繊維状に賦形する工程である、請求項 1 7 記載の耐炎成形品の製造方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の耐炎成形品を炭化する炭素成形品の製造方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 7 ～ 1 9 のいずれかに記載の方法により得られた耐炎成形品を炭化する、炭素成形品の製造方法。

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** 耐炎ポリマー、耐炎ポリマー溶液、耐炎成形品、または炭素成形品およびそれらの製造方法。

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、耐炎ポリマーおよび耐炎ポリマーを溶解してなる溶液に関するもので、さらに詳しくは耐炎成形品等を得るのに好適な耐炎ポリマーおよび耐炎ポリマー溶液および製造方法に関する。

**【0002】**

さらには、耐炎成形品、炭素成形品およびそれらの製造方法に関する。

**【背景技術】****【0003】**

耐炎繊維は耐熱性・難燃性に優れていることから、例えば溶接作業等で飛散する高熱の鉄粉や溶接火花等から人体を保護するスパッタシート、さらには航空機等の防炎断熱材などで幅広く利用され、その分野における需要は増している。

**【0004】**

また耐炎繊維は炭素繊維を得るための中間原料としても重要であり、該炭素繊維は力学的、化学的諸特性及び軽量性などにより、各種の用途、例えば航空機やロケットなどの航空・宇宙用航空材料、テニスラケット、ゴルフシャフト、釣竿などのスポーツ用品に広く使用され、さらに船舶、自動車などの運輸機械用途分野などにも使用されようとしている。また、近年は炭素繊維の高い導電性や放熱性から、携帯電話やパソコンの筐体等の電子機器部品や、燃料電池の電極用途への応用が強く求められている。

**【0005】**

該炭素繊維は、一般に耐炎繊維を窒素等の不活性ガス中で高温加熱することにより炭化処理する方法によって得られる。また、耐炎繊維は、例えばポリアクリロニトリル（PAN）系耐炎繊維であればPAN系前駆体繊維を空气中200～300℃の高温で耐炎化（PANの環化反応+酸化反応）することによって得られている。

**【0006】**

しかし、この耐炎化反応は発熱反応で繊維形態すなわち固相のままの反応であり温度制御のためには長時間処理する必要がある、耐炎化をある時間内に終了させるにはPAN系前駆体繊維の繊度を特定の値以下の細繊度に限定する必要がある等、現行の耐炎化プロセスは十分効率的なプロセスとは言いにくい。

**【0007】**

また、耐炎製品として、繊維以外の形態、例えばシート、フィルムといった平面形状、各種立体形状等の耐炎成形品を得ることは、先に述べたように耐炎化反応が発熱反応であるため、除熱が難しく実質的に困難であった。従って、耐炎成形品は繊維状物に限られ、平面シートなどはかかる繊維状物を織物等にして製造しているのが現状である。

**【0008】**

任意の繊度の耐炎繊維や、繊維状物以外の耐炎製品（耐炎成形品）、例えばシート状物、立体成形品等が得られるようになれば、耐炎成形品の用途が格段に広がるだけでなく、それらの製造条件や炭化条件を適正化することによって、任意の繊度の炭素繊維や、繊維状物以外の炭素製品（炭素成形品）、例えばシート状炭素、立体炭素成形品といった炭素製品群を得ることができ、その使用用途を拡大できる。

**【0009】**

以上の技術的課題を解決する一つの方法として、溶媒による溶液化が検討されてきた。

**【0010】**

例えば、アクリロニトリル系重合体粉末を不活性雰囲気中で密度が $1.20\text{ g/cm}^3$ 以上となるまで加熱処理した後、溶剤に溶解して繊維化せしめた繊維状物を熱処理するという技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

**【0011】**

しかしながら、耐炎化の進行していないアクリロニトリル系重合体粉末を使用しているため溶液の経時的粘度変化が大きく糸切れが多発しやすいという課題があった。また溶剤として、硫酸、硝酸等の一般の有機ポリマーを分解させやすい強酸性溶媒を使用しているため、耐腐食性のある特殊な材質の装置を用いる必要があるなど、コスト的にも現実的ではなかった。

#### 【0012】

また、加熱処理したアクリロニトリル系重合体粉末と加熱処理しないアクリロニトリル系重合体粉末を混合して同様に酸性溶媒中に溶解する方法が提案されているが（例えば、特許文献2参照）、前述した装置因子や溶液の不安定さについて課題が解決されないままであった。

#### 【0013】

さらに、ポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液を加熱処理してポリアクリロニトリルが環化構造を伴うポリマーへ転換することが開示されているが（例えば、非特許文献1参照）、ポリマー濃度が0.5%と希薄溶液であり粘性が低すぎるため実質的に繊維等への賦形・成形は困難であるし、その濃度を高めるようするとポリマーが析出し溶液として使用することができなかった。

#### 【0014】

一方、ポリアクリロニトリルを1級アミンで変性した溶液は開示されているが（例えば、非特許文献2参照）、かかる溶液は耐炎化の進行していないポリアクリロニトリル自体に親水性を与えたものであって、耐炎ポリマー溶液とは、技術思想が全く異なるものである。

【特許文献1】特公昭63-14093号公報

【特許文献2】特公昭62-57723号公報

【非特許文献1】「ポリマー・サイエンス (USSR)」(Polym. Sci. USSR), 1968年、第10巻, p. 1537

【非特許文献2】「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス, パートA: ポリマー・ケミストリー」(J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.), 1990年、第28巻, p. 1623

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0015】

本発明の目的は、前記課題に鑑みて、従来にない形状の耐炎成形品をも得ることができる成形加工性の優れた耐炎ポリマー、耐炎ポリマー溶液およびその製造方法を提供することにある。さらにはかかる耐炎ポリマーを用いた耐炎成形品、炭素成形品およびそれらの製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0016】

上記目的を達成するために、本発明は下記構成を有する。

#### 【0017】

すなわち、アミン系化合物により変性された耐炎ポリマーである。また、該耐炎ポリマーおよび極性有機溶媒を含む耐炎ポリマー溶液であり、または耐炎ポリマーおよびアミン系有機溶媒を含む耐炎ポリマー溶液である。

#### 【0018】

また、本発明は、耐炎ポリマーの前駆体をアミン系有機溶媒中、あるいはアミン系有機化合物の存在下で極性有機溶媒中耐炎化する耐炎ポリマー溶液の製造方法である。

#### 【0019】

また、本発明の別の製造方法は、耐炎ポリマーをアミン系有機溶媒中、あるいはアミン系有機化合物の存在下、極性有機溶媒に加熱溶解する耐炎ポリマー溶液の製造方法である。

#### 【0020】

また、本発明は、アミン系化合物で変性された耐炎ポリマーにより一部または全部が構成されてなる耐炎成形品である。

【0021】

また、本発明は、アミン系化合物で変性された耐炎ポリマーを炭化してなる炭素成分により一部または全部が構成されてなる炭素成形品である。

【0022】

また、本発明は前記耐炎ポリマー溶液を賦形する賦形工程と、溶媒を除去する除去工程とを含む耐炎成形品の製造方法である。

【0023】

また、前記耐炎成形品を炭化する炭素成形品の製造方法である。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、以下に説明するとおり、種々の形状に成形加工な耐炎ポリマー溶液を得ることができる。また、かかる耐炎ポリマーを用いることによって従来にない形状の耐炎成形品をも得ることができる。また、かかる耐炎成形品をそのまま炭化することも可能であり、種々の形状の炭素成形品を効率よく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明の耐炎ポリマーとは耐炎性のあるポリマーであり、また、耐炎ポリマー溶液とは耐炎ポリマーを主とする成分が有機溶媒に溶解している溶液である。ここで、溶液とは粘性流体であり、賦形、成形する際に流動性を有するものであればよく、室温で流動性を有するものはもちろんのこと、例えば10℃以下の比較的低い温度で流動性のない固体やゲル状物であっても、加熱により加工温度付近で流動性を有するもの全てを含む。また、本発明において耐炎とは、着火した場合、炎を上げて燃焼を継続しにくい性質を示すものであり、難燃も含むものである。

【0026】

本発明における耐炎ポリマーとは通常耐炎繊維や安定化繊維と呼称される構造と同一または類似するものであり、ポリアクリロニトリル系ポリマーを前駆体とし空気中で加熱したもの、石油や石炭等をベースとするピッチ原料を酸化させたものやフェノール樹脂系の前駆体等が例示されるが、溶液化が容易な点からポリアクリロニトリルを前駆体とする耐炎ポリマーが好ましい。

【0027】

ポリアクリロニトリル系ポリマーを前駆体とする場合であれば、耐炎ポリマーの構造は完全には明確となっていないが、アクリロニトリル系耐炎繊維を解析した文献（ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、パートA：ポリマー・ケミストリー・エディション」（J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.）, 1986年, 第24巻, p. 3101）では、ニトリル基の環化反応あるいは酸化反応によって生じるナフチリジン環やアクリドン環、水素化ナフチリジン環構造を有すると考えられており、一般的にラダーポリマーと呼ばれている。もちろん未反応のニトリル基が残存しても耐炎性を損なわない限りよいし、分子間に微量架橋結合が生じることがあっても溶解性を損なわない限りはよい。

【0028】

本耐炎ポリマー溶液の核磁気共鳴（NMR）装置により13-Cを測定した場合、耐炎ポリマーに起因する150～200ppmにシグナルを有する構造であることが好ましい。該範囲に吸収をしめすことで、耐熱性が高まり、耐炎性が良好となる。

【0029】

耐炎ポリマーの分子量は特に限定されず、成形方法に応じた粘性を有する分子量とすればよい。

【0030】

また、本発明の耐炎ポリマーは、アミン系化合物によって変性されていることが重要



である。ここでいう「アミン系化合物によって変性された」とは、アミン系化合物が化学反応または水素結合若しくはファンデルワールス力等の相互作用によりポリマー中に取り込まれていることをいう。なお、耐炎ポリマー溶液中の耐炎ポリマーがアミン系化合物によって変性されているか否かは、例えば後述する方法により耐炎ポリマー溶液中の耐炎ポリマー重量を測定し、原料とした前駆体ポリマーに対して重量増加しているか否かによって確認することができる。すなわち、通常、一般に空気酸化によっては前駆体繊維の重量に対して、耐炎繊維は同程度の重量が得られるが、アミンで変性されることにより前駆体ポリマーに対して、1.1~3倍程度に重量が増加していることが好ましい。より好ましくは1.2~2.6倍、さらに好ましくは1.3~2.2倍である。かかる重量変化が1.1倍未満であると、耐炎ポリマーの溶解が不十分となり耐炎成形品とした際や、炭素成形品とした際に、ポリマー成分が異物となる場合がある。一方、かかる重量変化が3倍を超えると溶液の耐炎性を損なう場合がある。

#### 【0031】

ここで耐炎ポリマーは水不溶性の場合もありえるし、水溶性の場合もありうる。水不溶性、水溶性は溶媒の選択や前記重量変化の割合と関係があり、アミン系化合物を溶媒として用いた際重量増加率が大きいほど水溶性となる傾向が認められるが、詳細は明らかでない。

#### 【0032】

また、水不溶性あるいは水溶性のポリマーとするのかは目的、用途によって適宜選択できるものの、加熱処理等を加える過程が多いほど、後の成形品の段階では水不溶性となる場合が多い。

#### 【0033】

耐炎ポリマーをアミン変性する際に用いることのできるアミン系化合物は1級~4級のアミン構造を有する化合物であればいずれでもよいが、具体的にはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン等のエタノールアミン類やエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン等のポリエチレンポリアミン等やオルト、メタ、パラフェニレンジアミン等が挙げられる。

#### 【0034】

特に水酸基等のアミン以外の官能基を有していることも好ましく、このようなアミン以外の官能基も含め2以上の官能基を有する化合物であることが反応性等の観点から好ましい。これらは1種または2種以上併用して用いることができる。

#### 【0035】

また、本発明の耐炎ポリマー溶液は、含まれる耐炎ポリマー濃度が2~70重量%であることが好ましい。より好ましくは10~60重量%、更にこのましくは20~50重量%である。かかる耐炎ポリマー濃度が2重量%未満では、成形の際の生産性が低い場合があり、70重量%を超えると流動性に乏しく成形加工しにくい場合がある。ここで耐炎ポリマー濃度は下記式で求められる。

耐炎ポリマー濃度(重量%) =  $100 \times \text{耐炎ポリマー重量} / \text{耐炎ポリマー溶液重量}$

なお、耐炎ポリマー重量は熱重量分析装置(TG)を用いて、耐炎ポリマー溶液を窒素ガス中、50℃/分で300℃まで昇温した際に残存する固形成分の重量として求められる。また、適当な凝固剤(沈殿剤)を用いて固形ポリマーを分離できる場合は直接凝固ポリマーの重量から求めることができる。具体的には水不溶性ポリマーの場合、水中に耐炎ポリマー溶液を投入し、90℃の温水で水溶性成分を十分ポリマー中から洗浄除去し、乾燥した後の固形ポリマーの重量として求められる。

#### 【0036】

本発明の耐炎ポリマー溶液に含まれるアミン系有機溶媒としては、1級~4級のアミン構造を有する化合物であればいずれであってもよい。かかるアミン系有機溶媒を用いることによって、耐炎ポリマーが均一に溶解した耐炎ポリマー溶液となり、かつ良好な成形性

を兼ね備えた耐炎ポリマーが実現するものである。

#### 【0037】

また、本発明の耐炎ポリマー溶液を構成する溶媒は極性有機溶媒であることが重要である。アミン系化合物で変性された耐炎ポリマーは極性が高く、極性有機溶媒が該ポリマーをよく溶解するためである。具体例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量200～1000程度のポリエチレングリコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等やアミン系有機溶媒として前記したモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン等のエタノールアミン類やエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン等のポリエチレンポリアミン等やオルト、メタ、パラフェニレンジアミン等を変性剤と兼用して用いることができる。これらは1種だけで用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0038】

とりわけ、ジメチルスルホキシドは耐炎ポリマーが水中で凝固しやすく、また緻密で硬いポリマーとなりやすいため、湿式紡糸にも適用可能な点から好ましい。

#### 【0039】

アミン系溶媒の場合、水酸基等のアミン以外の官能基を有していることも好ましく、このようなアミン以外の官能基も含め2以上の官能基を有する化合物であることが溶解性の観点から好ましい。耐炎化ポリマーがより均一に溶解した耐炎ポリマー溶液とすることで、異物の少ない耐炎成形品を得ることができ、また後述する繊維状、シート状への成形性が向上する。

#### 【0040】

また、本目的を妨げない範囲で、例えば耐炎ポリマーが水溶性の場合には、水等の他の溶媒（例えば、水溶性溶媒）を極性有機溶媒と組み合わせて用いることで均一な溶液とすることができる。水を用いることは、後述する成形時の溶媒除去が比較的容易である点やコストの観点から好ましい。水を添加する場合の添加量は耐炎ポリマー100重量部に対して、5～300重量部が好ましく、10～200重量部がより好ましく、20～150重量部がさらに好ましい。

#### 【0041】

また、アミン系溶媒の場合、その他にも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量200～1000程度のポリエチレングリコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の極性化合物が含まれていてもよい。かかる化合物をアミン系有機溶媒と併用することにより低コストで耐炎ポリマー溶液を得られるばかりでなく、後述する成形工程での溶媒除去が容易になり好ましい。かかる極性化合物の添加量は耐炎ポリマー100重量部に対して5～300重量部が好ましく、10～200重量部がより好ましく、20～150重量部がさらに好ましい。

#### 【0042】

本発明の耐炎ポリマー溶液の粘度は、用いる賦形方法、成形方法、成形温度、口金、金型等の種類等によってそれぞれ好ましい範囲とすることができる。一般的には50℃での測定において1～100000Pa・sの範囲で用いることができる。さらに好ましくは10～10000Pa・s、さらに好ましくは20～1000Pa・sである。かかる粘度は各種粘度測定器、例えば回転式粘度計、レオメータやB型粘度計等により測定することができる。いずれか1つの測定方法により上記範囲に入ればよい。また、かかる範囲外であっても成形時に加熱あるいは冷却することにより適当な粘度として用いることもできる。

#### 【0043】

次に、本発明の耐炎ポリマー溶液を製造する方法の例を説明する。本発明の耐炎ポリマー溶液を得る方法としては、ある程度耐炎化が進行した耐炎ポリマー成分、例えば耐炎織

維等を溶媒に直接溶解させても良いし、また前駆体ポリマーを溶液中で耐炎化してもよい。耐炎化を進行させたポリマーを溶媒に溶解する方法であっても、前駆体ポリマーを溶解させた後に耐炎化する場合であっても、原料となる前駆体ポリマーとしては、例えば、ポリアクリロニトリル、ピッチ、フェノール樹脂等を用いることができる。中でもポリアクリロニトリル系ポリマーは溶解性の点から好ましい。

#### 【0044】

ポリアクリロニトリル系ポリマーとしてはホモポリマーであってもよいが、耐炎化反応の進行しやすさおよび溶解性の点から、アクリル系共重合体からなるものが好ましい。かかるアクリル系共重合体は、好ましくは85モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは92モル%以上のアクリロニトリルと共重合成分からなる共重合体からなるものが好ましい。かかる共重合体を重合する方法としては、特に限定されないが溶液重合法、懸濁重合法、スラリー重合法、乳化重合法等が適用できる。

#### 【0045】

具体的な共重合成分として、アリルスルホン酸金属塩、メタリルスルホン酸金属塩、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルやアクリルアミドなども共重合できる。また耐炎化を促進する成分として、ビニル基を含有する化合物、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等を共重合することもでき、これらの一部又は全量を、アンモニア等のアルカリ成分で中和してもよい。アクリロニトリル系ポリマーの数平均分子量は1000~100000程度の任意のものを選択できる。

#### 【0046】

前駆体ポリマーを極性有機溶媒に溶解する場合には、前駆体ポリマーの形状・形態は粉末、フレーク、繊維状いずれでもよく、重合中や紡糸時に発生するポリマー屑や糸屑等もリサイクル原料として用いることもできる。好ましくは粉末状、とりわけ100 $\mu$ m以下の微粒子となっていることが、溶媒への溶解性の観点から特に好ましい。また、予めモノマーの段階から溶媒に溶解しておき、適当な重合方法によりポリマー化したポリマー溶液をそのまま用いることもできる。

#### 【0047】

一方、耐炎化が進行したポリマーを極性有機溶媒に溶解する場合には、前記前駆体ポリマーを酸素雰囲気下、適当な温度、例えば200~300℃で酸化したものを用いることができる。かかる耐炎化が進行したポリマーは、形状は特に限定されず、繊維状であっても、粒子状であっても、粉末状であっても、多孔質状であってもよい。かかる耐炎化ポリマーとして、予め前記形状にした前駆体ポリマーを耐炎化したものを用いても良いし、例えば長繊維状前駆体ポリマーを耐炎化した後に、切断、加工するなどして適当な形状にしてもよい。また、市販の耐炎製品を用いても良いし、かかる耐炎製品を製造する過程で発生した屑類を用いても良い。かかる方法によれば、一旦発生した耐炎繊維屑を再利用して耐炎製品を製造することが可能になる。

#### 【0048】

前駆体ポリマーをアミン系溶媒、あるいはアミン系化合物存在下、極性有機溶媒に溶解させる場合であっても、耐炎ポリマーをアミン系溶媒、あるいはアミン系化合物存在下、極性有機溶媒に溶解させる場合であっても、溶解は常圧下に行ってもよいし、場合によっては加圧下あるいは減圧下に行ってもよい。溶解に用いる装置としては通常の攪拌機付き反応容器以外にエクストルーダーやニーダ等のミキサー類を単独もしくは組み合わせて用いることができる。

#### 【0049】

この場合、アクリロニトリル系ポリマー100重量部に対して、アミン系溶媒、あるいはアミン系化合物と極性有機溶媒の合計を100~1900重量部、より好ましくは150~1500重量部用いて溶解することがよい。

#### 【0050】

前駆体ポリマーをアミン系溶媒、あるいはアミン系化合物の存在下、極性有機溶媒に溶解した後に、耐炎化する場合や、耐炎化が進んだポリマーの耐炎化度を更に進行させる場

合において、耐炎化を十分進めるには酸化剤を用いることが好ましい。かかる酸化剤としては、有機若しくは無機の酸化剤を用いることができる。中でも空気を加えることは取扱いおよびコストの面で好ましい。また、耐炎化および溶液化を液相で均一的に進行させるためには溶媒系に混合しやすい酸化剤を用いることが好ましい。具体的にはニトロ系、ニトロキシド系、キノン系等の酸化剤が挙げられる。中でも、特に好ましいのはニトロベンゼン、o, m, p-ニトロトルエン、ニトロキシレン等の芳香族ニトロ化合物を挙げることができる。これら酸化剤の添加量は特に限定されないが、前駆体ポリマー100重量部に対して、0.01~100重量部が好ましく、1~80重量部がより好ましく、3~60重量部がさらに好ましい。かかる配合比とすることで最終的に得られる耐炎ポリマー溶液の濃度を前記した好ましい範囲に制御することが容易となる。

#### 【0051】

前記芳香族ニトロ化合物は酸化剤として作用した場合、自らは還元され例えばニトロベンゼンを使用した場合にはアニリン、ジアゾベンゼン等のアミンあるいはその類縁体が生成することになり、これらは本発明の耐炎ポリマー溶液の構成成分となる場合がある。

#### 【0052】

アミン系溶媒と酸化剤、あるいはアミン系化合物および極性有機溶媒と酸化剤は、前駆体ポリマーを加える前に混合していてもよく、前駆体ポリマーと同時に混合してもよいが、先に前駆体ポリマーとアミン系化合物および極性有機溶媒等を混合し、加熱溶解してから、酸化剤を添加し耐炎ポリマーを得る方が不溶性物が少ない点で好ましい。もちろん、前駆体ポリマー、酸化剤、アミン系化合物、極性有機溶媒以外の成分をかかると溶液に混合することが妨げられるものではない。

#### 【0053】

かかる前駆体ポリマーとアミン系化合物および極性有機溶媒等の混合液を適当な温度で加熱することにより前駆体ポリマーの溶解および耐炎化を進行させる。この際、温度は用いる溶剤や酸化剤によって異なるが、100~350℃が好ましく、110~300℃がより好ましく、120~250℃がさらに好ましい。もちろん、予め耐炎化が進行した前駆体を溶解させた場合であっても加熱により更に耐炎化を進行させてもよい。

#### 【0054】

上記方法により得られた本発明の耐炎ポリマー溶液中には未反応物や不溶性物やゲル等はない方が好ましいが、微量残存することもありうる。場合によっては、繊維状化などの成形前に、焼結フィルター等を用いて未反応物や不要物をろ過・分散することが好ましい。

#### 【0055】

なお、本発明の耐炎ポリマー溶液中にはシリカ、アルミナ、ゼオライト等の無機粒子、カーボンブラック等の顔料、シリコーン等の消泡剤、リン化合物等の安定剤・難燃剤、各種界面活性剤を含ませても構わない。また耐炎ポリマーの溶解性を向上させる目的で塩化リチウム、塩化カルシウム等の無機化合物を含有させることもできる。これらは、耐炎化を進行させる前に添加してもよいし、耐炎化を進行させた後に添加してもよい。

#### 【0056】

また、前記した極性化合物であるエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量200~1000程度のポリエチレングリコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等を含ませる場合には、アミン系有機溶媒にこれら化合物を添加しておいても良いし、前駆体ポリマーにこれらの化合物を含ませてもよい。

#### 【0057】

最終的に得られた耐炎ポリマー溶液の粘度、ポリマー濃度や耐炎性の進行度合、溶媒の種類等によって、前記した好ましい範囲に適宜調整することができる。

#### 【0058】

次に、本発明の耐炎成形品について説明する。本発明の耐炎成形品は、アミン系化合物で変性された耐炎ポリマーにより一部または全部が構成されてなる耐炎成形品である。ま

た、前記本発明の耐炎ポリマー溶液がその他のポリマーや化合物に配合されてなるものにより構成されていてもよい。

#### 【0059】

かかる本発明の耐炎成形品は、前記本発明の耐炎ポリマー溶液を賦形する賦形工程と、溶媒を除去する工程を経て得ることができる。

#### 【0060】

かかる耐炎成形品は繊維状（耐炎繊維）であってもよく、シート状であってもよく、その他の立体あるいは平面形状であってもよい。すなわち、賦形工程において繊維状に賦形することで繊維状の耐炎成形品が、シート状に賦形することでシート状の耐炎成形品が、その他立体形状に賦形することで立体耐炎成形品を得ることができる。

#### 【0061】

本発明の繊維状の耐炎成形品は、長繊維状であっても短繊維状であってもよい。長繊維状の場合には引き揃えてそのまま炭素繊維の原料として用いる場合などに好適であり、短繊維状の場合には例えば捲縮糸として織物、編物、不織布等の布帛として用いる場合などに好適である。

#### 【0062】

また本発明の繊維状の耐炎成形品は、単繊維であっても、複数の単繊維からなる束状の繊維であってもよい。束状の繊維とする場合には、1束中の単繊維本数は使用目的によって適宜決められるが、高次加工性の点では、50～100000本/束が好ましく、100～80000本/束がより好ましく、200～60000本/束が更に好ましい。

#### 【0063】

また、各単繊維の繊度は、炭素繊維の原料とする場合には0.00001～100 d t e x が好ましく、0.01～100がより好ましい。一方、布帛等に加工する場合には0.1～100 d t e x が好ましく、0.3～50 d t e x がより好ましい。また、単繊維の直径は、炭素繊維の原料とする場合は1 nm～100 μ m が好ましく、10 nm～50 μ m がより好ましい。一方、布帛に加工する場合は5～100 μ m が好ましく、7～50 μ m がより好ましい。

#### 【0064】

また、本発明の繊維状耐炎成形品の各単繊維の断面形状は、真円、楕円、まゆ型、場合によっては不定形であってもよい。

#### 【0065】

また、本発明の繊維状の耐炎成形品の比重は、1.1～1.6が好ましく、1.15～1.55がより好ましく、1.2～1.5がさらに好ましい。かかる比重が1.1未満であると空洞が多く強度が低下する場合があります、1.6を超えると緻密性が高まりすぎ伸度が低下する場合があります。

#### 【0066】

また、本発明の繊維状耐炎成形品の単繊維引張強度は0.1～10 g / d t e x が好ましく、0.2～9 g / d t e x がより好ましく、0.3～8 g / d t e x がさらに好ましい。かかる引張強度は万能引張試験器（例えばインストロン社製 モデル1125）を用いて、J I S R 7 6 0 1（1980）に準拠して測定できる。

#### 【0067】

また、本発明の繊維状耐炎成形品に含まれる溶媒成分の残存量は10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、1重量%以下が更に好ましい。かかる溶媒残存率が10重量%を超えると耐炎性が損なわれる場合がある。

#### 【0068】

次に、本発明の耐炎成形品の製造方法について、説明する。本発明の耐炎成形品は、前述の本発明の耐炎ポリマー溶液をそのまま繊維状、シート状、その他の平面または立体形状の耐炎成形品に加工できる。場合によっては本発明の耐炎ポリマーを他のポリマーや化合物へ配合して、賦形、成形し、耐炎成形品とすることもできる。具体的には、本発明の耐炎ポリマー溶液をアクリロニトリル系ポリマーへ配合せしめた後に紡糸し、繊維状の耐

炎成形品を得ることもできるし、エポキシ樹脂に耐炎ポリマー溶液を配合した後、成形し、硬化せしめ耐炎成形品とすることもできる。この場合極性有機溶媒、特に好ましくはアミン系有機溶媒をそのままエポキシ樹脂の硬化剤として活用することもできる。溶液化しているため、広範な用途に使用することができる。

#### 【0069】

次に、繊維状、シート状、その他の形状の耐炎成形品についてそれぞれ具体的な製造方法について以下に記す。

#### 【0070】

耐炎ポリマー溶液を繊維状に成形する、いわゆる耐炎繊維を得る方法としては、特に限定されないが湿式紡糸法、乾湿式紡糸法、乾式紡糸法やフラッシュ紡糸法等の紡糸方法をそのままあるいは改良して応用することができる。また、電子紡糸法等も使用することができる。

#### 【0071】

プロセスの簡便性から好ましいのは乾式紡糸法で耐炎ポリマーを口金から吐出し溶媒を蒸発せしめる方法である。場合によって金属塩の入った水浴等で凝固を進め、水溶性成分を除去することを併用できる。乾燥方法としては通常熱風や水蒸気を送る、赤外線や高周波数の電磁波を照射する、減圧状態とする等を適宜選択できる。通常熱風を送る場合、繊維の走行方向に並行流あるいは直交流させることによって行うことができる。輻射加熱方式の赤外線は遠赤外線、中赤外線、近赤外線を用いることができるし、マイクロ波を照射することも選択できる。乾燥温度は50～450℃程度の範囲で任意にとることができる。

#### 【0072】

また、プロセスの生産性を上げるために好ましいのは湿式紡糸や乾湿式紡糸であり、耐炎ポリマーとして水不溶性のものを選択すれば、水を凝固浴として用いることができる。具体的には10～60℃程度の水浴で凝固させ、凝固糸を水洗・延伸して糸中の溶媒を除去した後に50～450℃程度の範囲で乾燥する。乾燥の方法としては乾式紡糸法と同様の方法を選択できる。

#### 【0073】

耐炎繊維としては長繊維、短繊維いずれも得ることができるので、紡糸法を含め適宜選択する。さらなる延伸は冷延伸、加熱延伸いずれの方法を取ることもできる。加熱は熱風、スチーム等を適宜選択する。

#### 【0074】

また、高次加工の必要性に応じて油剤を適宜付与することができる。油剤の種類としては特に限定されず、ポリエーテル系、ポリエステル系の界面活性剤、シリコン、アミノシリコン等を付与することができるし、従来公知の油剤を付与してもよい。

#### 【0075】

繊維状成形品は複数本の単繊維からなる束状であってもよく、1束に含まれる単繊維の数は、使用目的に合わせて適宜選べるが、前記した好ましい本数とするには、口金孔数によって調整することもできるし、複数本の繊維状耐炎成形品を合糸してもよい。

#### 【0076】

また、単繊維の繊度を前記した好ましい範囲とするには口金孔径を選択したり、口金からの吐出量を適宜定めることにより制御することができる。

#### 【0077】

また、単繊維繊度を大きくする場合には、乾燥時間を長くする、或いは乾燥温度を上げることが、溶媒残存量の低減の点で好ましい。より単繊維繊度が小さい繊維状耐炎成形品を得たい場合には、電子紡糸法等を用いることが好ましい。かかる方法により、好ましくは直径100nm以下、より好ましくは1～100nm、さらに好ましくは5～50nmといったナノファイバーレベルの繊度とすることもできる。

#### 【0078】

また、繊維状耐炎成形品（耐炎繊維）の断面形状は丸孔、楕円孔、スリット等の口金吐

出孔の形状と溶媒除去する際の条件によって制御することができる。

【0079】

本発明の耐炎繊維の比重は例えば乾燥条件により制御することができる。乾燥条件として、乾燥温度を50～450℃とすることで前記した好ましい範囲の比重とすることができる。また、乾燥が空気中であれば酸化も進行し、炭化収率アップ等の好ましい事象に通じることもある。

【0080】

また、乾燥条件として乾燥温度を溶媒の沸点より高い温度とすることで、耐炎繊維中の溶媒・揮発成分の残存量を前記した10%以下にすることができる。

【0081】

次に、本発明のシート状の耐炎成形品を説明する。ここでいうシート状とは、フィルムも含む概念である。その厚みは特に限定されないが5mm以下が好ましく、より好ましくは2mm以下、更に好ましくは1mm以下である。かかる厚みが5mmを超えると脆くなる傾向にある。また、かかる厚みは用途によって適宜好ましい厚みを選ぶことができるが、一般工業用品として使用する場合には0.5mm程度に薄ければ十分な場合が多い。

【0082】

また、シート状の耐炎成形品の比重の好ましい範囲は1.1～1.6である。比重が1.1未満であるとクラックが発生しやすい場合があり、1.6を超えると低伸度の場合がある。

【0083】

また、シート状の耐炎成形品の揮発成分含有量の好ましい範囲は10重量%以下である。かかる揮発成分含有量が10重量%を超えると耐炎性を損なう場合がある。揮発成分含有量は少なければ、少ないほど好ましく、5重量%以下がより好ましく、3重量%以下がさらに好ましく、理想的には0であるが、1重量%程度含まれていても実用上問題ない場合が多い。

【0084】

次に、本発明のシート状の耐炎成形品の製造方法の例を説明する。例えば、前記した本発明の耐炎ポリマー溶液をキャスト製膜法にてフィルム化する方法が挙げられる。均一にキャストした後、恒温乾燥機中で乾燥し、場合によって水浴等の浴中でゲル化させることもできる。また、直接凝固浴中で形態を固定することも可能である。

【0085】

本発明の耐炎成形品は上記した繊維状、シート状の他に、様々な平面または立体形状とすることができる。例えば、球に代表される粒子状、薄板に代表される板状、棒に代表される円柱状、その他不定形等である。

【0086】

かかる成形品の製造方法の例を説明する。熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の成形で用いられる成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形などを用いることができる。またキャスト成形法を応用することも可能である。キャスト成形は多様な形状を付与できる点で好ましい。具体的には前記した本発明の耐炎ポリマー溶液を好みの形状の型に入れ、例えば恒温乾燥機中である程度乾燥させる。さらに、流動しなくなる直前に押さえ型を用いて最終的な形状に固定する。

【0087】

この場合、用いる耐炎ポリマー溶液は前記したものであれば特に限定されないが、耐炎ポリマー濃度が5～50重量%のものが流動性の点で好ましく用いられる。また、50℃における粘度が10～150Pa・sのものが流動性の点で好ましい。

【0088】

上記した各種耐炎成形品をさらに炭化することで炭素成形品を得ることができる。本発明の炭素成形品は、繊維状の炭素成形品（炭素繊維）、シート状の炭素成形品（炭素シート）、その他の形状の炭素成形品を挙げることができる。ここでいう炭素成形品とは炭素含有量が80%以上のものをいい、より好ましくは90%以上のものをいう。

## 【0089】

本発明の繊維状の炭素成形品は、強度として100~10000MPaが好ましく、200~8000MPaがより好ましく、300~6000MPaがさらに好ましい。かかる強度が100MPa未満では実質的に補強繊維として使用できない場合がある。強度は高ければ高いほど好ましいが、10000MPaあれば本発明の目的として十分なことが多い。

## 【0090】

また、本発明の繊維状の炭素成形品は、繊維直径が1nm~ $7 \times 10^4$ nmが好ましく、10~ $5 \times 10^4$ nmがより好ましく、50~ $10^4$ nmがさらに好ましい。かかる繊維直径が1nm未満では繊維が折れやすい場合があり、 $7 \times 10^4$ nmを超えるとかえって欠陥が発生しやすい傾向にある。また、本発明の繊維状炭素成形品は、比重が1.5~2.4が好ましく、1.6~2.1がより好ましい。1.5未満だと繊維が折れやすい場合があり、2.4を超えるとかえって欠陥が発生しやすい傾向にある。

## 【0091】

繊維状の炭素成形品を得る具体的な方法としては、前記本発明の繊維状耐炎成形品（耐炎繊維）を、不活性雰囲気中300℃以上、2000℃未満で処理することによって得られる。より好ましくは800~2000℃、更に好ましくは1000~1800℃、特に好ましくは1200~1800℃で炭化処理することによって得ることができる。

## 【0092】

また、かかる炭素繊維を、さらに不活性雰囲気中、2000~3000℃で加熱することによって黒鉛繊維とすることもできる。

## 【0093】

得られた炭素繊維、黒鉛繊維はその表面改質のため、電解処理することができる。電解処理に用いる電解液には、硫酸、硝酸、塩酸等の酸性溶液や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドといったアルカリ又はそれらの塩を水溶液として使用することができる。ここで、電解処理に要する電気量は、適用する炭素繊維、黒鉛繊維により適宜選択することができる。

## 【0094】

かかる電解処理により、得られる複合材料において炭素繊維材料、黒鉛繊維材料とマトリックスとの接着性が適正化でき、接着が強すぎることによる複合材料のブリトルな破壊や、繊維方向の引張強度が低下する問題や、繊維方向における引張強度は高いものの、樹脂との接着性に劣り、非繊維方向における強度特性が発現しないといった問題が解消され、得られる複合材料において、繊維方向と非繊維方向の両方向にバランスのとれた強度特性が発現されるようになる。

## 【0095】

この後、得られる炭素繊維材料に集束性を付与するため、サイジング処理をすることもできる。サイジング剤には、使用する樹脂の種類に応じて、樹脂との相溶性の良いサイジング剤を適宜選択することができる。

## 【0096】

本発明のシート状の炭素成形品は炭素含有量が80%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。また、厚みは好ましくは5mm以下、より好ましくは2mm以下、更に好ましくは1mm以下のものである。シート厚みは用途によって適宜選択でき、いわゆるフィルムと称されるような0.01~2mm程度の厚みのものであってもよい。

## 【0097】

また、シート状の炭素成形品は、前記した本発明のシート状の耐炎成形品を炭化することによって得ることができる。具体的には不活性雰囲気中、300℃以上、2000℃未満で処理することによって得られる。より好ましくは800以上2000℃未満、更に好ましくは1000~1800℃、特に好ましくは1200~1800℃で炭化処理することによって得ることができる。

## 【0098】



また、かかるシート状の炭素成形品を、さらに不活性雰囲気中、2000～3000℃で加熱することによってシート状の黒鉛成形品とすることもできる。

#### 【0099】

また本発明の耐炎ポリマー溶液は、基板に対するコーティング等も応用できる。ガラス基板や金属基板の表面にコーティングすることによって耐炎性の付与や前記した耐炎繊維と同様に炭化することによって炭素特性を付与することもできる。

#### 【0100】

以上のように、本発明の耐炎ポリマーから耐炎成形品を経由して炭素成形品に転換する製造法について記載したが、耐炎成形品を得る工程と炭素成形品を得る工程はそれぞれ独立して行うこともできるし、連続的に直結して一つの工程として製造することもできる。

#### 【0101】

具体的に耐炎ポリマーから耐炎繊維を経由して炭素繊維を得る場合には、耐炎ポリマー溶液を紡糸し耐炎繊維とした後に炭化まで巻き取り工程を入れることなく連続的に行い、さらに表面処理およびサイジング剤付与工程を含め連続した一つのプロセスとして製造することができる。

#### 【0102】

低コスト化の観点から、耐炎ポリマーから炭素成形品まで一つのプロセスで連続的に製造する方が好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0103】

次に実施例により本発明をより具体的に説明する。なお実施例では、各物性値または特性は以下の方法により測定した。

#### 【0104】

##### <耐炎ポリマー溶液の濃度>

耐炎ポリマー溶液約15mgを精秤し、熱重量天秤装置（略称TG装置）を用いて、25℃より20℃/分で300℃まで加熱した時点での残存固形分を耐炎ポリマー量として測定し、かかる耐炎ポリマー量を耐炎ポリマー溶液量で除して百分率で耐炎ポリマー濃度（重量%）を求めた。なお、熱重量天秤装置としてはセーコー（株）製TG-DTA2000SAを用いた。また、同様の手法により600℃まで昇温し、炭化量を合わせて確認した。

#### 【0105】

##### <耐炎ポリマー溶液の粘度>

ソリキッドメータ（レオロジ社製）のプレート－プレート型レオメーターを用いて、条件として周波数0.1Hz、振幅1°で測定した。測定温度は25℃～150℃まで測定し、50℃の値を代表値とした。

#### 【0106】

##### <耐炎ポリマー溶液のNMR測定>

耐炎ポリマー溶液の核磁気共鳴スペクトルを、測定核周波数67.9MHz、スペクトル幅15015kHz、試料回転数15Hz、室温で既知である溶媒のスペクトルを内部標準として測定した。なお、核磁気共鳴装置としては日本電子株式会社製GX-270を用いた。

#### 【0107】

##### <耐炎性の評価法>

消防庁の法規制試験法45度マイクロバーナー法に準拠し、繊維の場合は単繊維について試験を行い、その時の耐炎性が優秀（炎、煙全くなし）、あるいは耐炎性良好（炎は全くなし、若干煙がでる）、不良（炎の発生、煙がでる）の状態を判定した。測定数はn=5とし、もっとも該当数が多かった状態をその試料の耐炎性とした。フィルムの場合、1cm角に切断し同様に評価した。

#### 【0108】

##### <耐炎繊維、炭素繊維の単繊維引張強度>

いずれも、JIS R7601 (1980) に従って引張試験を行った。四角形状の 5 mm 幅のスリット孔を設けた紙製カードを準備し、単繊維を前記スリット孔に渡し、両端部を仮止めして、さらに瞬間接着剤を塗布した同カードの断片で、単繊維がカードから浮き上がらないようにしっかりと固定した。単繊維を固定したカードを引張試験機に取りつけ、単繊維を切らないようにカードのスリット孔の両側を切り、カード全体を水に浸漬した後、歪速度 1 %/分 で引張試験を行った。測定数は  $n = 50$  とし、平均値を引張強度とした。

#### <耐炎フィルム、炭素フィルムの破断強度>

フィルムの引張強度は、JIS K7127 (1999) に規定された方法により、万能引張試験機を用いて 25℃、65% RH 雰囲気中で測定した。なお、万能引張試験機としてインストロン 5582 型材料試験機を用い、サンプルは長さ 100 mm、幅 10 mm の短冊状に切り出した。初期引張りチャック間距離は 100 mm とし、引張り速度 200 mm/分 とした。測定数は  $n = 5$  とし、平均値を破断強度とした。

#### 【0109】

##### (実施例 1)

水系スラリー重合法で得たアクリロニトリル 99.5 モル% とイタコン酸 0.5 モル% からなるポリアクリロニトリル系共重合体の微粒子 20 重量部、モノエタノールアミン 74 重量部を秤量しフラスコ中攪拌下 160℃ に加熱したところ、除々に環化反応やその他の化学反応が進行しオレンジ色に変色した。20 分程度で溶液化した。そのままさらに 10 分攪拌した。

#### 【0110】

その後、オルトニトロトルエン 6 重量部を添加すると酸化反応により溶液は黒褐色から黒色に変色したが、そのまま 160℃ で 30 分間攪拌を続け反応を終了させた後に冷却して耐炎ポリマー溶液を得た。

#### 【0111】

該耐炎ポリマー溶液の粘度は 25℃ で 1000 Pa·s、50℃ では 150 Pa·s であった。

#### 【0112】

また、該耐炎ポリマーを  $^{13}\text{C}$ -NMR で解析したところ、溶媒であるモノエタノールアミン以外に  $\alpha$ -トルイジン 4% を含む溶液であることがわかった。160~180 ppm には明確に前駆体ポリマーであるポリアクリロニトリルや溶媒類に認められない耐炎ポリマーに由来するピークが存在した。

#### 【0113】

該耐炎ポリマー溶液中の耐炎ポリマーの濃度を前記した方法により測定したところ 40 重量% であった。すなわち、耐炎ポリマーは溶媒であるモノエタノールアミンによって変性されポリアクリロニトリル系ポリマー濃度 20 重量% であったものが、耐炎ポリマー濃度 40 重量% となり前駆体ポリマーの 2 倍に増量していた。また、600℃ における炭化量は耐炎ポリマー溶液の 14 重量% に相当した。

#### 【0114】

##### (実施例 2)

実施例 1 の耐炎ポリマー溶液を図 1 で示すような乾式紡糸装置で繊維化した。具体的には 0.15 mm の孔径を 3 ホール有する口金から加熱窒素により雰囲気 300℃ に保持した紡糸筒に吐出し溶媒を乾燥した後に 100 m/分のローラー速度で一旦巻き取り、さらにオープン中 300℃ で 5 分定長熱処理し残存する揮発成分を除去し耐炎繊維を得た。

#### 【0115】

得られた耐炎繊維の単繊維繊度は 2.0 dtex、強度は 2.0 g/dtex、伸度は 20% であり、耐炎性を単繊維で評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。

#### 【0116】

さらに、耐炎ポリマーから得られた耐炎繊維を窒素雰囲気中、300~800℃ で予備

炭化し、次いで窒素雰囲気中、1400℃で炭化処理した。得られた炭素繊維の強度は1600MPa、弾性率は160GPaであった。

【0117】

(実施例3)

実施例1の耐炎ポリマー溶液をキャスト製膜法にてフィルム化した。まず、耐炎ポリマー溶液をガラス板状に均一な厚みとなるようキャストした後、恒温乾燥機中100℃で5分乾燥し、一旦ガラス板から剥離させた。その後、金枠に固定し300℃で5分処理することで余分な溶媒・揮発成分を除去し耐炎フィルムを得た。

【0118】

この耐炎フィルムの最終厚みを接触式厚み計で測定したところ0.03mmの厚みを有することがわかった。得られた耐炎フィルムの破断強度は180MPa、伸度は18%であった。

【0119】

この耐炎フィルムの耐炎性を前記方法で評価したところ、一旦わずかに着火するものの、燃焼は継続せず火は消えその形態を保持したので耐炎性が良好であることがわかった。

【0120】

さらに、この耐炎フィルムを窒素雰囲気中300～800℃で予備炭化し、次いで窒素雰囲気中、1400℃で炭化処理することで炭素フィルムが得られた。

【0121】

得られた炭素フィルムの破断強度は1200MPa、伸度は1.5%であった。

【0122】

(実施例4)

実施例1の耐炎ポリマー溶液をステンレス板の表面にコーティングし、100℃のオーブン中へ入れ5分間溶媒・揮発成分を除去し、さらに300℃で5分間残存している溶媒・揮発成分を除去させ厚さ10μmの表面コーティング膜を固定した。

【0123】

この成形品の耐炎性を前記方法で評価したところ、着火せず耐炎性が良好であることがわかった。

【0124】

さらに、不活性雰囲気中、300～800℃で予備炭化し、次いで不活性雰囲気中、900℃で炭化処理し炭素表面コーティング膜を有するステンレス板が得られた。

【0125】

(実施例5)

アクリロニトリル99.5モル%とイタコン酸0.5モル%からなる共重合繊維(単繊維繊度0.9dtex、フィラメント数3000本)を240℃で100分間空気酸化した耐炎繊維20重量部にトリエチレントラミン80重量部を溶媒としてフラスコ中に投入し、攪拌下加熱環流すること2時間で耐炎ポリマー溶液を得た。

【0126】

微量の不溶成分を加熱ろ過によって除去した後、実施例3と同様な方法で耐炎フィルム製作した。得られた耐炎フィルムは十分な耐炎性を有するものであった。

【0127】

(実施例6)

アクリロニトリル100重量部、イタコン酸0.6重量部、ジメチルスルホキシド371重量部、アズビスイソブチロニトリル0.4重量部、オクチルメルカプタン1重量部を反応容器に仕込み、窒素置換後に65℃で5時間、75℃で7時間加熱し重合し、ジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒とするアクリロニトリル99.5モル%とイタコン酸0.5モル%からなるポリアクリロニトリル共重合体(PAN)を含む溶液を調製し、脱モノマーした後に160℃に加温しDMSOとモノエタノールアミン(MEA)を加え60分間均一反応させた。さらにオルトニトロトルエン(ONT)を加え160℃で120分間反応させた後に黒色の耐炎ポリマー溶液を得た。この際の仕込み重量比はPAN/D

MSO/MEA/ONT=12/77/8/3であった。

【0128】

冷却して得た耐炎ポリマー溶液の粘度は25℃で300Pa・s、50℃では100Pa・sであった。

【0129】

また、該耐炎ポリマーを温水中に投入し、凝固したポリマーをろ過によって分離し、120℃で乾燥させ耐炎ポリマーを単離した。13C-NMRで解析したところ、160~180ppmには明確に前駆体ポリマーであるポリアクリロニトリルや溶媒、変性剤に認められない耐炎ポリマーに由来するピークが存在した。

【0130】

該耐炎ポリマー溶液中の耐炎ポリマーの濃度を前記した方法により測定したところ18.5重量%であった。すなわち、耐炎ポリマーはモノエタノールアミン等によって変性されポリアクリロニトリル系ポリマー濃度12重量%であったものが、耐炎ポリマー濃度18.5重量%となり前駆体ポリマーの1.54倍に増量していた。また、600℃における炭化量は耐炎ポリマー溶液の9重量%に相当した。

【0131】

(実施例7)

実施例6の耐炎ポリマー溶液を湿式紡糸装置で繊維化した。具体的には0.08mmの孔径を100ホール有する口金から20℃の水浴中に吐出し、溶媒類を水に置換した後に10m/分のローラー速度でローラーを通しさらに洗浄し、180℃のホットロールを用い加熱乾燥し、さらに350℃で熱処理して耐炎繊維を得た。

【0132】

得られた耐炎繊維の単繊維繊度は3.0d tex、強度は2.5g/d tex、伸度は18%であり、耐炎性を単繊維で評価したところ、燃焼することなく赤熱し、優秀な耐炎性を有していることがわかった。

【0133】

さらに、耐炎ポリマーから得られた耐炎繊維を窒素雰囲気中、300~800℃で予備炭化し、次いで窒素雰囲気中、1400℃で炭化処理した。得られた炭素繊維の強度は1800MPa、弾性率は200GPaであった。

【0134】

(比較例1)

溶媒を硝酸に変えた以外、実施5と同様に耐炎ポリマー溶液を得ようとした。温度を50~300℃の範囲で変更してみたが、耐炎繊維を十分溶解することができず耐炎ポリマー溶液を得ることができなかった。

【産業上の利用可能性】

【0135】

本発明は、耐炎ポリマーに限らず応用することができるが、その応用範囲が、これらに限られるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0136】

【図1】乾式紡糸の概略断面図である。

【符号の説明】

【0137】

- 1 耐炎ポリマー流路
- 2 口金を含む紡糸ヘッド
- 3 紡糸筒
- 4 加熱窒素導入口
- 5 加熱窒素排出口
- 6 繊維状耐炎成形品
- 7 巻取ローラー

【書類名】 図面  
【図 1】

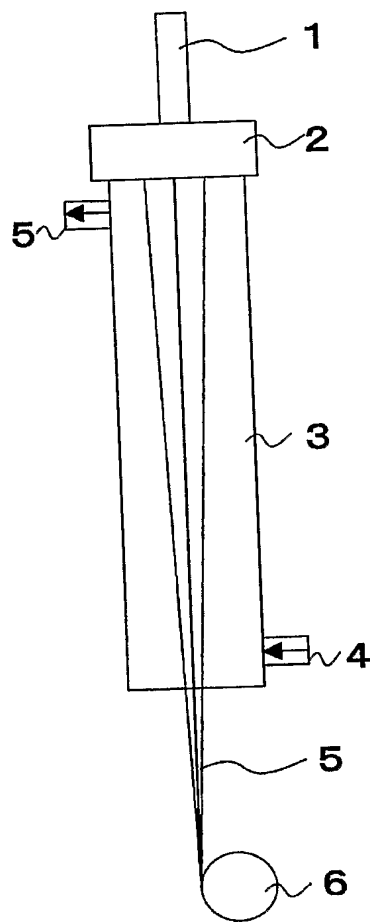


図1. 乾式紡糸概略図

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

耐炎ポリマー、耐炎または炭素繊維、耐炎または炭素フィルム・シート、耐炎または炭素成形品およびそれらの製造方法を提供すること。

【解決手段】

アミン化合物で変性された耐炎ポリマーおよび極性有機溶媒に溶解した耐炎ポリマー溶液、アミン化合物で変性された耐炎ポリマーにより一部または全部が構成されてなる耐炎成形品、アミン化合物で変性された耐炎ポリマーを炭化してなる炭素成分により一部または全部が構成されてなる炭素成形品、並びにそれらの製造方法である。

【選択図】 図 1

特願 2004-265269

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

2002年10月25日

住所変更

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社